

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-081610

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

A01N 59/08
// A01N 43/64
A61L 2/02
A61L 2/18

(21)Application number : 08-236080

(71)Applicant : CLEAN CHEM KK

(22)Date of filing : 06.09.1996

(72)Inventor : YANO SHOZO

(54) PRODUCTION OF STERILIZING ANTISEPTIC SOLUTION AND STERILIZING DISINFECTANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extremely simply produce a sterilizing antiseptic solution having performances and properties equal to those of acidic electrolytic water at a low cost by compounding a medicine comprising a specific chlorine agent, an acidic substance or hydrogen peroxide therein.

SOLUTION: This sterilizing antiseptic solution is prepared by dissolving a chlorine agent selected from the group of sodium dichloroisocyanurate, sodium hypochlorite, high test hypochlorite and chloramine T, an acidic substance or hydrogen peroxide in water. An acidic aqueous solution at pH ≤ 5.5 having ≥ 30 ppm content of residual chlorine and $\geq +800$ mV oxidation-reduction potential(ORP) is obtained by the preparation. Citric acid, malic acid, tartaric acid, maleic acid, succinic acid, etc., are cited as the acidic substance and a powdery mixture obtained by mixing the chlorine agent powder with an organic or/and an inorganic acid in a powdery form may be used as the sterilizing and disinfectant. The sterilizing antiseptic solution or sterilizing and disinfectant is used for washing of hands in medical institutions, various recreational facilities or kitchens, washing of various apparatuses or materials or equipment, washing of linen, dishcloths, clothes or footwear, cleaning of walls or floors, washing, etc., of dental impression materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3219698

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-81610

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/08			A 0 1 N 59/08	A
// A 0 1 N 43/64	1 0 5		43/64	1 0 5
A 6 1 L 2/02			A 6 1 L 2/02	Z
2/18			2/18	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-236080

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月6日

(71) 出願人 391015111

クリーンケミカル株式会社

大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番10号
404

(72) 発明者 矢野 鉦三

大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番10号
404 クリーンケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤川 忠司

(54) 【発明の名称】 殺菌消毒液の製造方法及び殺菌消毒剤

(57) 【要約】

【課題】 従来において食塩水の電気分解によって製造していた酸性電解水と同等の性能及び性状を有する殺菌消毒液を極めて簡単に且つ安価に提供する。

【解決手段】 水中に、a) ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、高度サラン粉、クロラミンTの群より選ばれる塩素剤と、b) 酸性物質又は過酸化水素とを溶解することにより、PH5.5以下、残留塩素量30ppm以上、ORP(酸化還元電位)+800mV以上の酸性水溶液を調製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中に、a) ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉、クロラミンTの群より選ばれる塩素剤と、b) 酸性物質又は過酸化水素とを溶解することにより、PH5.5以下、残留塩素量30ppm以上、酸化還元電位+800mV以上の酸性水溶液を調製することを特徴とする殺菌消毒液の製造方法。

【請求項2】 塩素剤がジクロロイソシアヌール酸ナトリウムである請求項1記載の殺菌消毒液の製造方法。

【請求項3】 酸性水溶液を、PH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、酸化還元電位+800～1000mVに調製する請求項1又は2に記載の殺菌消毒液の製造方法。

【請求項4】 前記b)成分が、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、グリコール酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸より選ばれる少なくとも一種の酸性物質、もしくは過酸化水素である請求項3記載の殺菌消毒液の製造方法。

【請求項5】 酸性水溶液を、PH2.7以下、残留塩素量30～40ppm、酸化還元電位+1100mV以上に調製する請求項1又は2に記載の殺菌消毒液の製造方法。

【請求項6】 前記a成分が、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉より選ばれるものであり、前記b)成分が、マレイン酸、コハク酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、硫酸水素ナトリウムより選ばれる少なくとも一種の酸性物質である請求項5記載の殺菌消毒液の製造方法。

【請求項7】 ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、高度サラシ粉、及びクロラミンTの群より選ばれる塩素剤の粉末と、粉末形態の有機酸又は/及び無機酸との粉末混合物よりなる殺菌消毒剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療機関、各種厚生施設、厨房、一般家庭等における手洗い、各種器材や備品の洗浄、リネン、フキン、衣類や履物の洗浄、壁や床の清拭、歯科用印象剤の洗浄、人工透析ラインの洗浄等に使用される殺菌消毒液の製造方法と殺菌消毒剤に関する。

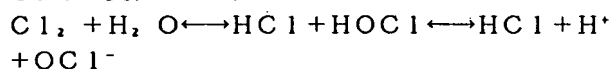
【0002】

【従来の技術】一般に、食塩水溶液を両極間にイオン交換膜等の隔膜を介して電気分解すれば、陰極側には水素の発生を伴って高PHのアルカリ電解水が生成すると共に、陽極側には活性塩素や酸素を含む低PHの酸性電解水が生成することが知られている。しかして、後者の酸性電解水は、強い殺菌作用を有しており、且つ従来汎用の消毒薬に比較して毒性が少なく、手洗い等に使用して

も肌の荒れを生じにくい上、使用済み廃水についても特別な処理が不要であるという利点から、殺菌消毒用として注目されている。そして、近年において、水道水に微量の食塩を加えて電気分解し、陽極側に生成する酸性電解水を取り出すように構成された電解水生成装置が種々市販されている。

【0003】この酸性電解水には、通常の電解によって得られるPH2.7以下、残留塩素量30～40ppm、酸化還元電位（以下、ORPという）+1100mV以上の強酸性電解水と、これを電解直後に希釈する方法等で得られるPH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、ORP+800～+1000mVの弱酸性電解水とがあり、後者の弱酸性電解水は保存安定性に優れるという利点がある。しかして、酸性電解水の殺菌作用は、高ORPによる微生物の生息環境破壊と、次亜塩素酸による殺菌効果に基づくとされている。

【0004】すなわち、微生物は、ORPとして通性好気性微生物では+200～+820mV、嫌気性微生物では-700～+100mV、ORP-PHの相関からは図1で示す斜線を施した領域A内を生活圏とするが、酸性電解水中では該領域Aをはば外れた高ORPの環境となるために細胞小器官の膜電位の安定化限界を越え、エネルギー代謝や呼吸が阻害されて生息困難になると解されている。また、食塩の電解によって生じた塩素ガスは、水中での化合形態が高PHほど次式の右側へ移行するように変化するが、



酸性電解水の前記PH領域では図2に示すように大部分が活性塩素である次亜塩素酸（HOCl）として存在するため、この次亜塩素酸の強い酸化力により、微生物は蛋白質の変性（N末端アミノ基の酸化による酵素活性の失活）を生じて死滅すると考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、食塩水溶液の電気分解によって陽極側に生成する酸性電解水は殺菌消毒用として有用性の高いものと考えられるが、その生成に使用される従来の電解水生成装置は、非常に高価であることから、多量の殺菌消毒液を必要としない小規模な施設や一般家庭等に導入するには経済的に見合わず、また病院等の使用頻度が高く消費量の多い施設でも設備コストの負担が大きいため必要箇所の全てに設置することは困難であった。

【0006】従って、殺菌消毒用としての酸性電解水の利用を促進する上では、より安価な電解水生成装置の出現が待たれるが、電解部の構成や配管、電氣的及び流体的制御等面より装置の製作コスト低減には自ずと限界があり、また電極寿命に伴う交換等のメンテナンスの費用負担も避けられないため、経済性の問題は解決困難であり、特に使用頻度や消費量が少ない場合に対応できな

い。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の状況に鑑み、殺菌消毒用として有用性の高い酸性電解水を安価に提供する目的で鋭意検討を重ねる過程で、電解水生成装置の低価格化という考え方から発想を180度転換し、食塩水の電気分解という方法によらずに、薬剤の調合によって酸性電解水と同等の性能及び性状を有する殺菌消毒液を極めて簡単に且つ安価に提供できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明の請求項1に係る殺菌消毒液の製造方法は、水中に、a)ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉、クロラミンTの群より選ばれる塩素剤と、b)酸性物質又は過酸化水素とを溶解することにより、PH5.5以下、残留塩素量30ppm以上、ORP(酸化還元電位)+800mV以上の酸性水溶液を調製することを特徴とするものである。しかして、この方法によれば、水に溶解したa成分の塩素剤に基づく残留塩素がb成分によってPHを5.5以下に調整することによって活性の次亜塩素酸として存在する形になり、またb成分によってORP+800mV以上に設定するため、従来の食塩水の電気分解によって生成させていた酸性電解水と同等の性能及び性状を有する有用性の高い殺菌消毒液が容易に且つ安価に得られることになる。なお、b成分の過酸化水素は、a成分の塩素剤の塩素と反応して塩酸を生成することにより、水溶液のPHを低下させる作用がある。

【0009】請求項2の発明では、上記請求項1の殺菌消毒液の製造方法において、塩素剤がジクロロイソシアヌール酸ナトリウムである構成を採用することから、残留塩素の安定性が高い殺菌消毒液を安価に且つ容易に調製できる。

【0010】請求項3の発明では、上記請求項1又は2の殺菌消毒液の製造方法において、酸性水溶液を、PH4.5~5.5、残留塩素量50~80ppm、酸化還元電位+800~1000mVに調製する構成を採用しているから、得られる殺菌消毒液は従来の食塩水の電気分解によって生成させていた弱酸性電解水に相当するものとなる。

【0011】請求項4の発明では、上記請求項3の殺菌消毒液の製造方法において、前記b)成分が、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、グリコール酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸より選ばれる少なくとも一種の酸性物質、もしくは過酸化水素である構成を採用しているから、従来の食塩水の電気分解による弱酸性電解水に相当する殺菌消毒液を容易に調製できる。

【0012】請求項5の発明では、上記請求項1又は2の殺菌消毒液の製造方法において、酸性水溶液を、PH

2.7以下、残留塩素量30~40ppm、酸化還元電位+1100mV以上に調製する構成を採用していることから、得られる殺菌消毒液は従来の食塩水の電気分解によって生成させていた強酸性電解水に相当するものとなる。

【0013】請求項6の発明では、上記請求項5の殺菌消毒液の製造方法において、前記a成分が、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉より選ばれるものであり、前記b)成分が、マレイン酸、コハク酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、硫酸水素ナトリウムより選ばれる少なくとも一種の酸性物質である構成を採用しているから、従来の食塩水の電気分解による強酸性電解水に相当する殺菌消毒液を容易に調製できる。

【0014】また本発明の請求項7に係る殺菌消毒剤は、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム、高度サラシ粉、及びクロラミンTの群より選ばれる塩素剤粉末と、粉末形態の有機酸又は/及び無機酸との粉末混合物よりなるから、予め塩素剤粉末と有機酸又は/及び無機酸とを所定の混合比に設定しておくことにより、単に水に溶かすだけで前記の殺菌消毒液を簡単に調製し得る粉末形態のバック製品として供給できる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明では、殺菌消毒液の製造に際してa成分の塩素剤とb成分の酸性物質又は過酸化水素とを単に水に溶解するだけでよいが、このとき水溶液がPH5.5以下、残留塩素量30ppm以上、ORP+800mV以上の酸性水溶液になるように、a、b成分の使用量と相互の配合割合を設定する。すなわち、残留塩素量は塩素剤の使用量に、PH及びORPはb成分の使用量にそれぞれ依存するが、塩素剤単独の水溶液のPHならびにb成分によるPH調整作用は各々の種類によって異なるため、a、b両成分の種類と組合せに応じて各々の使用量を前記のPH及びORPの条件を満たすように設定すればよい。しかして、得られる殺菌消毒液は、従来の食塩水の電気分解によって生成させていた酸性電解水と同等の性能及び性状を有するものとなり、優れた殺菌消毒作用を具備する。

【0016】また既述のように、従来の食塩水の電気分解による酸性電解水には強酸性のものと弱酸性のものがあるから、その各々に対応する殺菌消毒液とする上では、上記のa、b成分の使用量と相互の配合割合を両酸性電解水の各々におけるPH、残留塩素量、ORPに対応する酸性水溶液となるように設定すればよい。すなわち、強酸性水溶液ではPH2.7以下、残留塩素量30~40ppm、酸化還元電位+1100mV以上、弱酸性水溶液ではPH4.5~5.5、残留塩素量50~80ppm、ORP+800~1000mVである。

【0017】a成分の塩素剤は、ジクロロイソシアヌール酸ナトリウム(以下、SDCIと略称する)、次亜塩

素酸ナトリウム、高度サラシ粉〔 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 〕、クロラミンT($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の群より選ばれるものであり、これら以外の塩素剤は不適当である。例えば、構造的にSDCIに近いトリクロイソシアヌール酸は、有効塩素量が90%と高い塩素剤であるが、水に難溶であるために目的とする殺菌消毒液の調製が困難である。また、二酸化塩素(ClO_2)や亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2)では、残留塩素量を80ppm程度に設定し、酸性物質を添加してPHを5.5~2.7に調整しても、ORPは+750mV以下にしかならず、目的とする殺菌消毒液は調整不能である。

【0018】しかし、上記4種の塩素剤の内では、特にSDCIが最も好適なものとして推奨される。すなわち、SDCIは、有効塩素濃度が60%以上(理論値64.5%)と高い上に水溶液における残留塩素量の安定性に優れ、しかも水に溶け易く且つ水溶液が略中性(1%水溶液でPH6.0~7.0)となるため、前記b成分の少ない使用量で所要の残留塩素量及びPHの酸性水溶液を容易に調製できるという利点がある。

【0019】これに対し、次亜塩素酸ナトリウムは、最も普及しているアルカリ性の塩素剤であるが、普通品と低食塩品とがあって両者のアルカリ度も異なる上、市販品でもメーカーによってアルカリ度や有効塩素濃度に差異があるから、所要のPH及び残留塩素量の殺菌消毒液を調製するには予め使用する品種毎にアルカリ度と有効塩素濃度を測定する必要がある、且つ不安定であるから残留塩素量については使用時に逐次測定して適正範囲にあることを確認せねばならず、これらの手間が非常に煩雑である上、酸性水溶液とするのに前記b成分の使用量が多くなるという難点がある。

【0020】また高度サラシ粉では、有効塩素濃度60%以上のものがあるが、アルカリ性であるためにやはり前記b成分の使用量が多くなる他、水溶性のよい粉状品は第1類危険物である上に吸湿性を有して塩素の安定性にも劣り、危険物に相当しない粒状品は水に難溶で使用できないという問題がある。更にクロラミンTは、水に溶け易い粉末であるが、有効塩素濃度が25%と低い上にSDCIよりも高価であり、またアルカリ性で前記b成分の使用量が多くなるという難点があり、特に強酸性電解水に相当する強酸性水溶液の調製には適さない。

【0021】b成分の酸性物質は、a成分の塩素剤との組合せにおいて得られる酸性水溶液のPH及びORPを所定範囲に調製し得るものであれば制約なく使用できるが、好適なものとして次のものが挙げられる。すなわち、PH4.5~5.5、残留塩素量50~80ppm、ORP+800~1000mVの弱酸性水溶液の調製用としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、グリコール酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リ

ン酸等が好適である。またはPH2.7以下、残留塩素量30~40ppm、ORP+1100mV以上の強酸性水溶液の調製用としては、マレイン酸、コハク酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。ただし、強酸性水溶液の調製用としてのコハク酸と酢酸は、他に比較して使用量がかかなり多くなる点でやや劣る。

【0022】なお、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸、スルファミン酸が強酸性水溶液の調製用として不適であるのは、いずれもORPを+1100mV以上になし得ないことによる。また他の酸性物質として、例えば、ほう酸はPH5.5以下の酸性水溶液を調製できないため、不適当である。なお、リン酸二水素ナトリウムはPH5.5以下の酸性水溶液とするために使用量が多くなるという難点がある。一方、a成分の塩素剤であるクロラミンTは、ORPを+1100mV以上になし得ないため、強酸性水溶液の調製には使用できない。

【0023】b成分としての過酸化水素は、a成分の塩素剤の塩素と反応して塩酸を生成することにより、水溶液のPHを低下させる作用があるため、前記の酸性物質に代えて使用できる。ただし、水溶液のPHを2.7以下まで低下させるには多量の過酸化水素を加える必要があり、これに伴う塩素の多量消費を補う上で塩素剤の使用量も非常に多くすることになるから、強酸性水溶液の調製用として過酸化水素は不適当である。

【0024】本発明では、上記a成分の塩素剤とb成分の酸性物質又は過酸化水素とを水に溶解し、既述の残留塩素量、PH、ORPを満たす弱酸性水溶液又は強酸性水溶液を調製するが、この水としてイオン交換水等の精製水ならびに通常の水道水を利用できる。

【0025】得られた強酸性及び弱酸性水溶液は、それぞれ従来の電解水生成装置によって製造していた弱酸性電解水及び強酸性電解水の各々と全く同等の作用及び性状を有する殺菌消毒液となるから、これら電解水に代えて様々な殺菌消毒用途に供し得る。その用途としては、例えば、医療機関、各種厚生施設、厨房、一般家庭等における殺菌消毒用の手洗い水、医療器具や調理器具の洗浄、ポータブルトイレ、ワゴン、棚、台、流し等の各種備品ならびに壁や床の清拭、リネン、フキン、エプロン、白衣の如き衣類、スリッパの如き履物類の洗浄等が挙げられる。更に前記のような一般的な用途の他、弱酸性及び強酸性の殺菌消毒液共に、歯科における歯形取得後のアルギン酸塩印象材の殺菌洗浄に用いれば、印象材の形状変化や表面荒れを殆ど生起することなく患者の口内より移行した雑菌の殺菌を行え、また人工透析ラインの洗浄に用いれば、短時間で殺菌と共にラインに付着している炭酸カルシウムの除去を行えるという利点がある。

【0026】しかし、殺菌消毒液は、一般にユーザー

側において前記のa、b両成分をメーカー提供のマニュアルに指示された割合で水に溶解して調製するのが普通であるが、この調製時のa、b両成分の計量と使用比率の設定の手間を省くために、メーカー側から例えば1、5、10リットルといった単位液量の殺菌消毒液に対応する量及び比率のa、b両成分を分包した殺菌消毒剤を提供し、これをユーザー側で所定量の水に溶かすようにすればよい。

【0027】上記の殺菌消毒剤とする場合、特にa、b両成分として粉末のものを使用すれば、両成分を予め所定比率で混合してバック化した粉末混合物形態の製品を提供でき、その運搬や保管に便利であると共に、ユーザー側での殺菌消毒液の調製もより容易になるという利点がある。なお、粉末形態として入手できるものは、a成分ではSDCI、高度サラン粉、クロラミンTであり、b成分ではクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸等がある。

【0028】

【実施例】

〔殺菌消毒液の製造例1〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70%水溶液）、酢酸、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硝酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85%水溶液）、リン酸二水素ナトリウム、ホウ酸の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0%）の12

0mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH4.5、同5.0、同5.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量（水溶液形態では液としての量）とORPの測定値を表1に示す。ただし、ホウ酸はPH低下能が小さ過ぎるため、5g/リットルの添加量でもPHを5.7以下に低下できず、目的とする弱酸性電解水に対応した殺菌消毒液の調製用としては不適であった。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも74.4ppmであった。

【0029】〔殺菌消毒液の製造例2〕希釈水として水道水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70%水溶液）、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85%水溶液）の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0%）の120mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH4.5、同5.0、同5.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量（水溶液形態では液量）と共に表2に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも74.4ppmであった。

【0030】

【表1】

10

20

〔殺菌消毒液の調製1（希釈水…イオン交換水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

〔酸 性 物 質〕	PH 5.5		PH 5.0		PH 4.5	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)
ク エ ン 酸	7	910	18	940	42	980
リ ン ゴ 酸	6	910	15	950	35	990
酒 石 酸	6	920	13	950	27	980
コ ハ ク 酸	7	930	18	960	40	1000
マ レ イ ン 酸	7	930	16	960	33	1000
シ ユ ウ 酸	5	920	11	930	22	920
グリコール酸 (70%)	9	930	20	960	40	1000
酢 酸	5	930	16	970	50	1000
塩 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硫 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硝 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硫酸水素ナトリウム	8	930	20	970	37	1000
スルファミン酸	25	920	45	940	53	950
リ ン 酸 (85%)	9	940	19	970	35	1010
リン酸二水素ナトリウム	400	930	2300	970	20000	1000
ホ ウ 酸	添加量 5g/l でも PH 5.7以下にならず					

(*) 塩酸、硝酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【0031】

【表2】

〔殺菌消毒液の調製2（希釈水…水道水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

〔酸性物質〕	PH 5.5		PH 5.0		PH 4.5	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)
クエン酸	40	910	65	930	110	960
リンゴ酸	35	920	60	950	100	990
酒石酸	35	910	55	930	90	960
コハク酸	50	920	80	950	150	990
マレイン酸	55	950	75	980	100	1010
シュウ酸	35	890	45	890	60	890
グリコール酸(70%)	70	970	90	980	120	1000
塩酸(1N)	*0.6	920	*0.8	950	*0.9	980
硫酸(1N)	*0.6	930	*0.8	960	*0.9	990
硫酸水素ナトリウム	75	930	90	970	110	1000
スルファミン酸	100	900	110	920	115	950
リン酸(85%)	70	940	85	970	105	1010

(*) 塩酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【0032】表1及び表2の結果から、希釈水として水道水を使用する場合はイオン交換水使用の場合よりも酸性物質の必要量がやや増えるが、塩素剤のSDCIとホウ酸以外の各種の酸性物質とから、従来の電解水生成装置にて得られていた弱酸性電解水に相当するPH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、ORP+800～1000mVの殺菌消毒液を容易に調製できることが判る。ただし、リン酸二水素ナトリウムは、上記のPH及びORPの範囲に調整するに要する添加量が非常に多くなるという難点があり、このために製造例2では用いなかった。なお、製造例1で用いた酢酸及び硝酸は、製造例2での使用を単に省略したが、水道水を希釈水とする場合でも何ら不都合なく用い得る。

【0033】〔殺菌消毒液の経時変化1〕製造例1に準じ、希釈水としてイオン交換水を用い、SDCIの120mg/リットル濃度の水溶液に各種酸性物質をPHが略5近傍となるように加えて弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液を調製し、各殺菌消毒液の調製直後（経過時間0）、24時間後、72時間後のPH、ORP、残留塩素量を測定したところ、表3で示す結果が得られた。また、同様に製造2に準じ、希釈水として水道水を用いて調製した各殺菌消毒液の調製直後と24時間後のPH、ORP、残留塩素量を測定したところ、表4に示す結果が得られた。

【0034】

〔表3〕

〔殺菌消毒液の経時変化1（希釈水…イオン交換水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

酸性物質↓		P H	ORP (mv)	残留塩素量 (ppm)
	調製後の経過時間	[0] → [24] → [72]	[0] → [24] → [72]	[24] → [72]
クエン酸		4.95→5.25→5.35	940→960→930	60.9→51.6
リンゴ酸		4.28→5.23→5.37	950→960→940	61.3→53.4
酒石酸		4.93→4.98→5.04	960→980→970	67.0→56.0
コハク酸		4.97→5.04→5.07	960→980→970	70.6→65.2
マレイン酸		4.96→5.03→5.07	970→990→990	70.1→64.8
シュウ酸		4.95→5.54→5.60	930→950→950	63.9→58.3
グリコール酸(70%)		4.93→4.97→5.00	970→980→980	69.7→61.6
酢酸		4.98→5.00→5.03	970→1000→1000	70.1→64.8
塩酸(1N)		5.00→5.02→5.02	970→1000→1000	69.2→54.0
硫酸(1N)		4.92→4.98→5.02	970→990→990	69.2→63.1
硝酸(1N)		4.97→5.01→5.01	970→1000→1000	69.2→62.1
硫酸水素ナトリウム		5.00→5.04→5.07	970→990→990	69.7→64.9
スルファミン酸		4.96→5.00→5.00	940→960→950	72.4→72.0
リン酸(85%)		5.00→5.07→5.16	970→970→960	67.5→58.8
リン酸二水素ナトリウム		4.95→5.00→5.10	960→970→970	64.4→60.0

【0035】

* * 【表4】

〔殺菌消毒液の経時変化2（希釈水…水道水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

酸性物質↓	測定項目	P H	ORP (mv)	残留塩素量 (ppm)
	調製後の経過時間	[0] → [24]	[0] → [24]	[24]
クエン酸		4.95 → 5.36	930 → 920	52.6
リンゴ酸		4.95 → 5.32	940 → 920	53.3
酒石酸		4.95 → 4.90	950 → 900	57.0
コハク酸		4.92 → 4.99	960 → 980	69.1
マレイン酸		4.98 → 5.04	950 → 980	69.1
シュウ酸		5.00 → 5.92	890 → 880	53.2
グリコール酸(70%)		5.00 → 5.04	980 → 980	65.5
塩酸(1N)		4.95 → 4.98	960 → 960	68.2
硫酸(1N)		4.95 → 5.04	980 → 980	68.2
硫酸水素ナトリウム		4.98 → 5.06	970 → 1000	68.6
スルファミン酸		4.95 → 4.99	920 → 910	72.0
リン酸(85%)		5.00 → 5.09	980 → 980	68.2

【0036】表3の結果から、本発明方法により、希釈の酸性物質にて略PH5に調製した弱酸性の殺菌消毒液水としてイオン交換水、塩素剤にSDCIを用い、各種50は、調製後の72時間経過後でも従来の電解水生成装置

にて得られていた弱酸性電解水に相当するPH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、ORP+800～1000mVの範囲を維持し、保存性に優れることが明らかである。また表4の結果から、同様方法において、希釈水として水道水を用いて略PH5に調製した弱酸性の殺菌消毒液は、酸性物質にシュウ酸を用いた場合にPHがやや規定より高くなる傾向があるものの、殆どが調製後の24時間後でも電解水生成装置による弱酸性電解水と同等のPH、残留塩素量、ORPを示す殺菌消毒液として支障なく用い得ることが判る。

【0037】〔殺菌消毒液の製造例3〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸(70%水溶液)、酢酸、塩酸(1N水溶液)、硫酸(1N水溶液)、硝酸(1N水溶液)、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸(85%水溶液)の各々を使用し、各酸性物質をSDCI(有効塩素量の測定値62.0%)の60mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH2.7と同2.65の強酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌*

(殺菌消毒液の調製3)

SDCI…60mg/l、調製直後の残留塩素量…37.2ppm

* 消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量(水溶液形態では液量)と共に表5に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも37.2ppmであった。

【0038】〔殺菌消毒液の製造例4〕希釈水として水道水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸(70%水溶液)、塩酸(1N水溶液)、硫酸(1N水溶液)、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸(85%水溶液)の各々を使用し、各酸性物質をSDCI(有効塩素量の測定値62.0%)の60mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH2.7と同2.65の強酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量(水溶液形態では液量)と共に表5に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも37.2ppmであった。

【0039】

【表5】

〔酸 性 物 質〕	イオン交換水使用				水道水使用	
	PH 2.7		PH 2.65		PH 2.7	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)
ク エ ン 酸	1500	1040	1800	1040	1800	1040
リ ン ゴ 酸	1850	1050	2100	1050	2250	1050
酒 石 酸	1000	1030	1200	1030	1200	1030
コ ハ ク 酸	8500	1110	9500	1110	14000	1110
マ レ イ ン 酸	300	1110	350	1110	400	1110
シ ュ ウ 酸	150	900	290	840	380	840
グリコール酸(70%)	2300	1030	2900	1030	3100	1030
酢 酸	14000	1110	19000	1110	—	—
塩 酸 (1N)	*2.5	1130	*2.8	1130	*3.1	1130
硫 酸 (1N)	*2.5	1110	*2.8	1120	*3.1	1120
硝 酸 (1N)	*2.5	1120	*2.8	1130	—	—
硫酸水素ナトリウム	330	1110	380	1110	410	1110
スルファミン酸	230	1000	280	1010	300	1010
リ ン 酸(85%)	340	1110	380	1120	440	1110

(*) 塩酸、硝酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【0040】表5の結果から、希釈水として安価な水道水を使用する場合は緩衝性の小さいイオン交換水使用の場合よりも酸性物質の必要量がやや増えるが、塩素剤と

してSDCI、酸性物質としてマレイン酸、コハク酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、硫酸水素ナトリウムを用いることにより、従来の電解水生成装置にて得られ

ていた強酸性電解水に相当するPH2.7以下、残留塩素量30~40ppm、ORP+1100mV以上の殺菌消毒水を容易に調製できることが判る。しかるに、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、グリコール酸、スルファミン酸を用いたものは、ORPが+1100mVを下回るため、強酸性電解水に代替できない。また酸性物質が酢酸であると、上記強酸性のPH域に設定する上で使用量を非常に多くする必要がある。なお、製造例3で用いた酢酸及び硝酸は、製造例4での使用を単に省略したが、水道水を希釈水とする場合

でも何ら不都合なく用い得る。
【0041】〔殺菌消毒水の経時変化2〕製造例3に準*

(殺菌消毒水の経時変化2)

SDCI... 60mg/l、調製直後の残留塩素量...37.2ppm

酸性物質↓	調製後の経過時間	イオン交換水使用			水道水使用		
		PH	ORP (+mv)	残留塩素量 (ppm)	PH	ORP (+mv)	残留塩素量 (ppm)
		[0] → [24]	[0] → [24]	[24]	[0] → [24]	[0] → [24]	[24]
コハク酸		2.70→2.70	1110→1110	29.8	2.70→2.70	1110→1110	28.0
マレイン酸		2.65→2.66	1110→1110	28.4	2.65→2.65	1120→1110	26.8
グリコール酸 (70%)		2.66→2.65	1030→1030	28.8	2.65→2.65	1030→1030	27.2
酢酸		2.69→2.69	1110→1110	31.9	—	—	—
塩酸 (1N)		2.66→2.66	1130→1130	31.5	2.65→2.65	1130→1130	31.0
硫酸 (1N)		2.66→2.66	1110→1120	33.5	2.68→2.68	1110→1110	33.0
硝酸 (1N)		2.68→2.68	1120→1130	32.0	—	—	—
硫酸水素ナトリウム		2.67→2.67	1110→1120	32.4	2.68→2.68	1110→1110	32.0
スルファミン酸		2.64→2.64	1000→940	37.0	—	—	—
リン酸		2.64→2.64	1110→1120	22.5	2.63→2.63	1110→1110	22.4

【0043】表6の結果から、本発明方法により、希釈水としてイオン交換水又は水道水、塩素剤にSDCIを用い、各種の酸性物質にてPHを2.6~2.7程度に調製した強酸性の殺菌消毒液は、特に酸性物質が酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、硫酸水素ナトリウムである場合、調製後の24時間経過後でも従来の電解水生成装置にて得られていた強酸性電解水と同等のPH、残留塩素量、ORPを示すものとして支障なく用い得ることが判る。しかるに、酸性物質としてコハク酸、マレイン酸、リン酸を用いた強酸性水溶液は、残留塩素量の経時的低下が大きいと、調整後にあまり時間を置かずに使用するのが望ましいと言える。なお、表6では参考として酸性物質にグリコール酸及びスルファミン酸を用いた場合の経時変化も示しているが、これらは調製した水溶液のORPが+1100mVを下回るので強酸性電解水の代替としては不適である。

【0044】〔殺菌消毒水の製造例5〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質として酒石酸と塩

*じ、希釈水としてイオン交換水を用い、SDCIの60mg/リットル濃度の水溶液に各種酸性物質をPHが2.6~2.7程度となるように加えて強酸性水溶液よりなる殺菌消毒水を調製し、各殺菌消毒水の調製直後(経過時間0)と24時間後のPH、ORP、残留塩素量を測定した。また、同様に製造4に準じ、希釈水として水道水を用いて調製した強酸性の各殺菌消毒水の調製直後と24時間後のPH、ORP、残留塩素量を測定した。これらの結果を表6に示す。

【0042】

【表6】

酸(1N水溶液)の各々を使用し、これら酸性物質を次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素量12%)の600mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH5.5、PH5.0、PH4.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒水をそれぞれ調製した。

【0045】〔殺菌消毒水の製造例6〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてリンゴ酸と塩酸(1N水溶液)の各々を使用し、これら酸性物質を高度サラシ粉(南海化学工業社製、有効塩素量実測値63.8%)の114mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PHが5.5、5.0、4.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒水をそれぞれ調製した。

【0046】〔殺菌消毒水の製造例7〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸と塩酸(1N水溶液)の各々を使用し、これら酸性物質をクロラミンT(有効塩素量25%)の288mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PHが5.5、5.0、4.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒水をそれぞれ調

製した。

【0047】上記の製造例5～7で得られた各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量とORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量（塩酸で＊（殺菌消毒液の調製4）

＊は液量）と共に表7に示す。

【0048】

【表7】

塩素剤	次亜塩素酸ナトリウム (残留塩素量…72.0 ppm)				高度サラシ粉 (残留塩素量…72.3 ppm)				クロラミンT (残留塩素量…72.0 ppm)			
酸性物質	酒石酸		塩酸(1N)		リンゴ酸		塩酸(1N)		クエン酸		塩酸(1N)	
PH↓	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (ml/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (ml/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (ml/l)	ORP (+mv)
5.5	83	930	1.05	940	120	930	1.60	930	20	840	0.16	880
5.0	90	950	1.07	1000	150	960	1.69	970	42	920	0.40	940
4.5	106	970	1.11	1040	190	990	1.71	990	100	950	0.72	970

【0049】表7の結果から、塩素剤として次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉、クロラミンTのいずれを用いても、従来の電解水生成装置にて得られていた弱酸性電解水に相当するPH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、ORP+800～1000mVの殺菌消毒液を容易に調製できることが判る。ただし、これらの殺菌消毒液の調製においては、塩素剤としてSDCIを使用した場合に比較して酸性物質の使用量は多くなっている。またクロラミンTを使用した殺菌消毒液では、SDCIを使用した場合に比較してORPは低い値になっている。

【0050】〔殺菌消毒液の経時変化3〕製造例5～7に準じ、希釈水としてイオン交換水、塩素剤として次亜＊
〔殺菌消毒液の経時変化3〕

＊塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉、クロラミンT、酸性物質としてクエン酸と塩酸(1N水溶液)の各々を使用し、塩素剤水溶液に各酸性物質をPHが5.0程度となるように加えて弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液を調製した。また塩素剤として次亜塩素酸ナトリウムと高度サラシ粉、酸性物質として塩酸(1N水溶液)の各々を使用し、塩素剤水溶液の濃度を製造例5、6の略1/2としてPHが2.65の強酸性水溶液よりなる殺菌消毒液を調製した。そして、これら各殺菌消毒液の調製直後（経過時間0）と24時間後のPH、ORP、残留塩素量を測定した。これらの結果を表8に示す。

【0051】

【表8】

塩素剤		次亜塩素酸ナトリウム		高 度 サ ラ シ 粉		ク ロ ラ ミ ン T	
酸性物質		酒 石 酸	塩 酸(1N)	リンゴ酸	塩 酸(1N)	クエン酸	塩 酸(1N)
調製後の経過時間		[0]→[24]	[0]→[24]	[0]→[24]	[0]→[24]	[0]→[24]	[0]→[24]
弱	P H	4.97→4.92	5.01→4.92	5.00→5.06	5.00→4.98	5.00→5.04	5.00→5.00
酸	ORP (±mv)	950→ 950	1000→1000	960→ 960	970→1000	920→ 910	940→ 940
性	残留塩素量 (ppm)	72.0→57.0	72.0→67.3	72.3→51.5	72.3→68.4	72.0→65.3	72.0→68.7
強	P H	—	2.65→2.65	—	2.65→2.65	—	—
酸	ORP (±mv)	—	1130→1130	—	1110→1110	—	—
性	残留塩素量 (ppm)	—	36.0→30.5	—	36.2→29.8	—	—

【0052】表8の結果から、本発明方法により、塩素剤として次亜塩素酸ナトリウム、高度サラシ粉、クロラミンTを各々用いて調製した弱酸性の殺菌消毒液は、調製後の24時間経過時点でも、従来の電解水生成装置にて得られる弱酸性電解水に相当するPH、残留塩素量、ORPを示す殺菌消毒液を維持していることが判る。また、本発明方法により、塩素剤として次亜塩素酸ナトリ

ウムと高度サラシ粉を各々用いて調製した強酸性の殺菌消毒液でも、調製後の24時間経過時点において、塩素剤が高度サラシ粉の場合に僅かに残留塩素量が低くなるが、従来の電解水生成装置にて得られる強酸性電解水と略同等の性状を維持することが判る。なお、塩素剤がクロラミンTであるPH2.7以下の強酸性の殺菌消毒液は、酸性物質として塩酸を用いて調製したが、ORPが

+1100mVを下回り、また沈澱物の生成も認められるため、強酸性電解水の代替用としては不適であった。
 【0053】〔殺菌消毒液の製造例8〕後記表9に示すように、各種濃度のSDCI水溶液に過酸化水素をSDCI/H₂O₂の分子比が8/1、8/2、8/3のいずれかの割合で添加し、弱酸性水溶液からなる各殺菌消毒液を調製した。これら殺菌消毒液のPH、ORP、残*

* 留塩素量を測定すると共に、140mg/l濃度のSDCI水溶液に過酸化水素を分子比8/2で添加して得た殺菌消毒液について、調製後の24時間及び72時間経過時点での経時変化を調べたところ、表9に示す結果が得られた。

【0054】

【表9】

No	殺菌消毒液の調製			調製後の性状		
	SDCI (mg/l)	H ₂ O ₂ (mg/l)	SDCI/H ₂ O ₂ 分子比	PH	残留塩素 量 (ppm)	ORP (mv)
1	95	1.83	8/1	5.55	51.0	920
2	107	4.13	8/2	5.23	53.3	940
3	129	7.48	8/3	4.98	56.1	970
4	120	2.32	8/1	5.65	65.9	920
5	140	5.41	8/2	5.26	69.8	980
6	168	9.79	8/3	4.90	70.1	980
No. 5の殺菌消毒液 の経時変化			24時間後	5.29	69.0	980
			72時間後	5.35	66.7	970

【0055】表9の結果から過酸化水素の添加によってPHが低下することが判るが、これはSDCIの1分子の持つ塩素を過酸化水素の1分子が消費し、これに伴って塩酸が生成するものと考えられる。しかし、弱酸性電解水に相当するPH4.5～5.5、残留塩素量50～80ppm、ORP+800～1000mVの弱酸性水溶液とし、且つ過酸化水素によるSDCIの消費を少なく抑える上で、SDCI/H₂O₂の分子比は4/1近辺が好適である。なお、表9に示す経時変化から、この過酸化水素にてPH調整して得られる弱酸性の殺菌消毒液においても、その調製後の72時間経過時点でも従来の電解水生成装置にて得られる弱酸性電解水に相当する性状を維持し、優れた保存安定性を具備することが判る。

【0056】〔殺菌消毒試験1〕製造例1で調製したPH5.0の殺菌消毒液（表1参照、酸性物質がホウ酸であるものを除く15種）、製造例3でイオン交換水を用いて調製したPH2.65、ORP+1100mV以上の殺菌消毒液（表5参照…8種）、製造例5～7で調製したPH5.0の殺菌消毒液（表7参照…6種）、殺菌消毒液の経時変化3の項で用いたPH2.65の殺菌消毒液（表8参照…2種）、製造例8において140mg/l濃度のSDCI水溶液に過酸化水素を分子比8/2で添加して得た殺菌消毒液（表9参照…1種）、の各々について10mlずつ3本の試験管に採取し、大腸菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌の各菌液1ml（菌数約10⁶個/ml）をそれぞれ1本の試験管に添加して1分間震盪後、その50μlを採取してシャーレの培地の全面に塗布し、37℃で24時間の培養を行った。そして、こ

れら培地の表面を観察したところ、いずれもコロニーの発生が認められなかった。なお、培地には防腐剤不活性化生菌数測定用SCDLP寒天培地「ダイゴ」を用いた。

【0057】〔殺菌消毒試験2〕製造例1で調製したPH5.0の殺菌消毒液（表1参照、酸性物質がホウ酸であるものを除く15種）を各々病室の床面に20cmの高さから噴霧し、5分後に一般生菌用フードスタンプで各噴霧面の中心部をスタンプし、37℃にて2日間の培養を行った。その結果、殺菌消毒液を噴霧しなかった床面を同様にスタンプしたものではコロニーが形成されたが、噴霧した床面のスタンプはいずれもコロニーの発生は認められなかった。

【0058】〔歯科印象材に対する影響試験〕製造例1で120mg/l濃度のSDCI水溶液にクエン酸、コハク酸、りん酸二水素ナトリウムを各々加えて調製したPH5.0の3種の殺菌消毒液、製造例3で60mg/l濃度のSDCI水溶液にマレイン酸、グリコール酸、硫酸水素ナトリウムを各々加えると共に希釈水として水道水を用いて調製したPH2.65の3種の殺菌消毒液、製造例8において140mg/l濃度のSDCI水溶液に過酸化水素を分子比8/2で添加して得た殺菌消毒液を用い、各液中にそれぞれ、歯科において患者の歯型を得るために使用されるアルギン酸塩印象材（直径25mm、高さ10mmのベレット）を30分間浸漬したのち、その直径の変化を測定した。また上記浸漬後のアルギン酸塩印象材を石膏印象に転写し、40分後にアルギン酸塩印象材を除去して石膏表面の状態を調べた。その結果を、殺菌消毒液に代えて水道水に浸漬した結果と

共に表10に示す。

【0059】

*【表10】

*

殺菌消毒液	PH	寸法変化	石膏表面の荒れ
120mg/l SDCI-クエン酸	5.0	+0.2%	なし
" -コハク酸	5.0	+0.2%	なし
" -リン酸二水素Na	5.0	-0.4%	少し有り
60mg/l SDCI-マレイン酸	2.65	-0.4%	なし
" -グリコール酸	2.65	-0.4%	なし
" -硫酸水素Na	2.65	0	なし
140mg/l SDCI-過酸化水素	5.26	0	なし
水道水		+0.4%	なし

【0060】表10の結果から、本発明方法による殺菌消毒液は、いずれもアルギン酸塩印象材の浸漬による形状変化が少なく、また酸性物質にりん酸二水素ナトリウムを用いたものを除いて石膏表面の荒れがないため、歯形印象を採得後の歯科印象材の殺菌に好適に用い得ることが判る。

【0061】【人工透析ラインの消毒洗浄への適用性試験】製造例1で120mg/l濃度のSDCI水溶液にクエン酸を加えて調製したPH5.0の殺菌消毒液、製造例8において140mg/l濃度のSDCI水溶液に過酸化水素を分子比8/2で添加して得た殺菌消毒液、SDCI単独の130mg/l濃度の水溶液、をそれぞれ※

※れ消毒洗浄試験液として用い、ステンレス鋼板上に透析液を10μl、25μl、50μlの各液量で滴下して24時間の自然乾燥を行った試料を所要数だけ用意し、これら試料をそれぞれ上記の各試験液に浸漬し、30分毎に引き上げてOCP法（オルトクレゾールフタレインコンプレキソン法）にて板上にカルシウムが残留しているか否かを判定することにより、カルシウムの除去に要する浸漬時間（30分単位）を調べた。その結果を表11に示す。

【0062】

【表11】

殺菌消毒液 ↓	透析液量→	カルシウム除去に要した時間		
		10μl	25μl	50μl
SDCI-クエン酸		60分	90分	120分
SDCI-過酸化水素		60分	90分	120分
SDCI単独水溶液		90分	150分でも除去できず	

【0063】表11の結果から、本発明方法にて塩素剤としてSDCIを用いて得られる弱酸性の殺菌消毒液は、透析液より析出した炭酸カルシウムを除去でき、人工透析ラインの消毒洗浄用として好適に使用できることが判る。なお、強酸性の殺菌消毒液についても同様の人工透析ラインの消毒洗浄への適用性試験を行った結果、カルシウムの除去性は弱酸性の場合よりも高く、30分以内に完全辟除去できた。しかして、このように人工透析ラインの消毒洗浄に供する場合、予め殺菌消毒液の15～50倍程度の濃縮液を調製し、これを消毒洗浄に際して所要濃度に希釈して用いるようにすればよい。

【0064】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、従来の食塩水の電気分解によって生成させていた酸性電解水と同等の性能及び性状を有する有用性の高い殺菌消毒液を、電解水生成装置の如き高価な機器を用いることなく容易に且つ安価に得ることができる。

【0065】請求項2の発明によれば、上記の殺菌消毒

液として、特に残留塩素の安定性に優れるものを安価に且つ容易に調製できる。

【0066】請求項3の発明によれば、上記の殺菌消毒液として、従来の食塩水の電気分解によって生成させていた弱酸性電解水に相当するものを調製できる。

【0067】請求項4の発明によれば、上記の殺菌消毒液として、従来の食塩水の電気分解による弱酸性電解水に相当するものを確実に且つ容易に調製できる。

【0068】請求項5の発明によれば、上記の殺菌消毒液として、従来の食塩水の電気分解によって生成させていた強酸性電解水に相当するものを調製できる。

【0069】請求項6の発明によれば、上記の殺菌消毒液として、従来の食塩水の電気分解による強酸性電解水に相当するものを確実に且つ容易に調製できる。

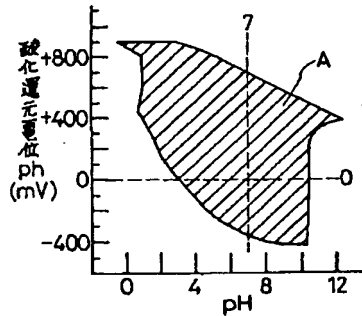
【0070】請求項8の発明によれば、単に所定量の水に溶かすだけで上記の殺菌消毒液を簡単に調製し得る殺菌消毒剤を、粉末形態のバック製品として供給できる。

【図面の簡単な説明】

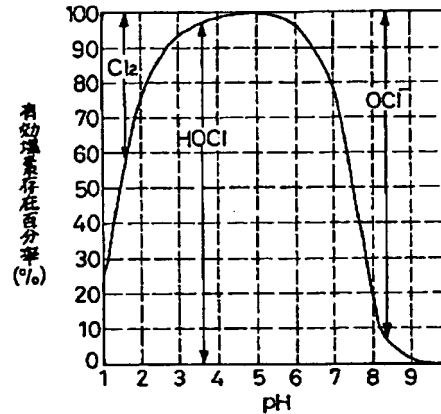
【図1】 微生物の生活圏を示す酸化還元電位とPHの
 相関図。

* 【図2】 水中での有効塩素の形態変化を示す有効塩素
 * 存在比率とPHの相関図。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成8年11月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

【実施例】

【殺菌消毒液の製造例1】希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70%水溶液）、酢酸、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硝酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85%水溶液）、リン酸二水素ナトリウム、ホウ酸の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0%）の120mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH4.5、同5.0、同5.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量とORPの測定値を表1に示す。ただし、ホウ酸はPH低下能が小さ過ぎるため、5g/リットルの添加量でもPHを5.7以下に低下できず、目的とする弱酸性電解水に対応した殺菌消毒液の調製用としては不適であった。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも74.4ppmであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】【殺菌消毒液の製造例2】希釈水として水道水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70%水溶液）、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85%水溶液）の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0%）の120mg/リットル濃度の水溶液に加えて、PH4.5、同5.0、同5.5の弱酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量と共に表2に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも74.4ppmであった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】

【表1】

〔殺菌消毒液の調製1（希釈水…イオン交換水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

〔酸 性 物 質〕	PH 5.5		PH 5.0		PH 4.5	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)
ク エ ン 酸	7	910	18	940	42	980
リ ン ゴ 酸	6	910	15	950	35	990
酒 石 酸	6	920	13	950	27	980
コ ハ ク 酸	7	930	18	960	40	1000
マ レ イ ン 酸	7	930	16	960	33	1000
シ ュ ウ 酸	5	920	11	930	22	920
グリコール 酸	9	930	20	960	40	1000
酢 酸	5	930	16	970	50	1000
塩 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硫 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硝 酸 (1N)	*0.08	930	*0.17	970	*0.3	1010
硫酸水素ナトリウム	8	930	20	970	37	1000
スルファミン酸	25	920	45	940	53	950
リ ン 酸	9	940	19	970	35	1010
リン酸二水素ナトリウム	400	930	2300	970	20000	1000
ホ ウ 酸	添加量 5 g/l でも PH 5.7以下にならず					

(*) 塩酸、硝酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表2】

〔殺菌消毒液の調製2（希釈水…水道水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

〔酸 性 物 質〕	PH 5.5		PH 5.0		PH 4.5	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	OR (+mv)
ク エ ン 酸	40	910	65	930	110	960
リ ン ゴ 酸	35	920	60	950	100	990
酒 石 酸	35	910	55	930	90	960
コ ハ ク 酸	50	920	80	950	150	990
マ レ イ ン 酸	55	950	75	980	100	1010
シュウ 酸	35	890	45	890	60	890
グリコール 酸	70	970	90	980	120	1000
塩 酸 (1N)	*0.6	920	*0.8	950	*0.9	980
硫 酸 (1N)	*0.6	930	*0.8	960	*0.9	990
硫酸水素ナトリウム	75	930	90	970	110	1000
スルファミン酸	100	900	110	920	115	950
リ ン 酸	70	940	85	970	105	1010

(*) 塩酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【手続補正5】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0034】

【補正対象項目名】0034

【表3】

【補正方法】変更

〔殺菌消毒液の経時変化1（希釈水…イオン交換水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

酸性物質↓		P H	ORP (mv)	残留塩素: (ppm)
	調製後の経過時間	[0] → [24] → [72]	[0] → [24] → [72]	[24] → [72]
クエン酸		4.95→5.25→5.35	940→960→930	60.9→51.
リンゴ酸		4.28→5.23→5.37	950→960→940	61.3→53.
酒石酸		4.93→4.98→5.04	960→980→970	67.0→56.
コハク酸		4.97→5.04→5.07	960→980→970	70.6→65.
マレイン酸		4.96→5.03→5.07	970→990→990	70.1→64.
シュウ酸		4.95→5.54→5.60	930→950→950	63.9→58.
グリコール酸		4.93→4.97→5.00	970→980→980	69.7→61.
酢酸		4.98→5.00→5.03	970→1000→1000	70.1→64.
塩酸(1N)		5.00→5.02→5.02	970→1000→1000	69.2→54.
硫酸(1N)		4.92→4.98→5.02	970→990→990	69.2→63.
硝酸(1N)		4.97→5.01→5.01	970→1000→1000	69.2→62.
硫酸水素ナトリウム		5.00→5.04→5.07	970→990→990	69.7→64.
スルファミン酸		4.96→5.00→5.00	940→960→950	72.4→72.
リン酸		5.00→5.07→5.16	970→970→960	67.5→58.
リン酸二水素ナトリウム		4.95→5.00→5.10	960→970→970	64.4→60.

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【表4】

〔殺菌消毒液の経時変化2（希釈水…水道水）〕

SDCI…120mg/l、調製直後の残留塩素量…74.4ppm

酸性物質↓	測定項目	PH	ORP (+mv)	残留塩素量 (ppm)
	調製後の経過時間	[0]→[24]	[0]→[24]	[24]
クエン酸		4.95 → 5.36	930 → 920	52.6
リンゴ酸		4.95 → 5.32	940 → 920	53.3
酒石酸		4.95 → 4.90	950 → 900	57.0
コハク酸		4.92 → 4.99	960 → 990	69.1
マレイン酸		4.98 → 5.04	950 → 980	69.1
シュウ酸		5.00 → 5.92	890 → 880	53.2
グリコール酸		5.00 → 5.04	980 → 980	65.5
塩酸 (1N)		4.95 → 4.98	960 → 960	68.2
硫酸 (1N)		4.95 → 5.04	980 → 980	68.2
硫酸水素ナトリウム		4.98 → 5.06	970 → 1000	68.6
スルファミン酸		4.95 → 4.99	920 → 910	72.0
リン酸		5.00 → 5.09	980 → 980	68.2

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】〔殺菌消毒液の製造例3〕希釈水としてイオン交換水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70％水溶液）、酢酸、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硝酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85％水溶液）の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0％）の60mg／リットル濃度の水溶液に加えて、PH2.7と同2.65の強酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量と共に表5に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも37.2ppmであった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】〔殺菌消毒液の製造例4〕希釈水として水道水を用いると共に、酸性物質としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、グリコール酸（70％水溶液）、塩酸（1N水溶液）、硫酸（1N水溶液）、硫酸水素ナトリウム、スルファミン酸、リン酸（85％水溶液）の各々を使用し、各酸性物質をSDCI（有効塩素量の測定値62.0％）の60mg／リットル濃度の水溶液に加えて、PH2.7と同2.65の強酸性水溶液よりなる殺菌消毒液をそれぞれ調製すると共に、各殺菌消毒液のORPを測定した。その結果を各殺菌消毒液の調製に要した酸性物質の量と共に表5に示す。なお、各殺菌消毒液の調製直後の残留塩素量は、いずれも37.2ppmであった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

【表5】

〔殺菌消毒液の調製3〕

SDC1…60mg/l、調製直後の残留塩素量…37.2ppm

(酸 性 物 質)	イオン交換水使用				水道水使用	
	PH 2.7		PH 2.65		PH 2.7	
	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)	添加量 (mg/l)	ORP (+mv)
ク エ ン 酸	1500	1040	1800	1040	1800	1040
リ ン ゴ 酸	1850	1050	2100	1050	2250	1050
酒 石 酸	1000	1030	1200	1030	1200	1030
コ ハ ク 酸	8500	1110	9500	1110	14000	1110
マ レ イ ン 酸	300	1110	350	1110	400	1110
シ ュ ウ 酸	150	900	290	840	380	840
グリコール 酸	2300	1030	2900	1030	3100	1030
酢 酸	14000	1110	19000	1110	—	—
塩 酸 (1N)	*2.5	1130	*2.8	1130	*3.1	1130
硫 酸 (1N)	*2.5	1110	*2.8	1120	*3.1	1120
硝 酸 (1N)	*2.5	1120	*2.8	1130	—	—
硫酸水素ナトリウム	330	1110	380	1110	410	1110
スルファミン酸	230	1000	280	1010	300	1010
リ ン 酸	340	1110	380	1120	440	1110

(*) 塩酸、硝酸、硫酸の添加量は、ml/l単位である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

【表6】

〔殺菌消毒液の経時変化2〕

SDC1… 60mg/l、調製直後の残留塩素量…37.2ppm

酸性 物質↓	調製後の経過時間	イオン交換水使用			水道水使用		
		PH	ORP (+mv)	残留塩素量 (ppm)	PH	ORP (+mv)	残留塩素量 (ppm)
		[0] → [24]	[0] → [24]	[24]	[0] → [24]	[0] → [24]	[24]
コハク酸		2.70→2.70	1110→1110	29.8	2.70→2.70	1110→1110	28.0
マレイン酸		2.65→2.66	1110→1110	28.4	2.65→2.65	1120→1110	26.8
グリコール酸		2.66→2.65	1030→1030	28.8	2.65→2.65	1030→1030	27.2
酢酸		2.69→2.69	1110→1110	31.9	—	—	—
塩酸 (1N)		2.66→2.66	1130→1130	31.5	2.65→2.65	1130→1130	31.0
硫酸 (1N)		2.66→2.66	1110→1120	33.5	2.68→2.68	1110→1110	33.0
硝酸 (1N)		2.68→2.68	1120→1130	32.0	—	—	—
硫酸水素ナトリウム		2.67→2.67	1110→1120	32.4	2.68→2.68	1110→1110	32.0
スルファミン酸		2.64→2.64	1000→ 940	37.0	—	—	—
リン酸		2.64→2.64	1110→1120	22.5	2.63→2.63	1110→1110	22.4